

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-24746

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 25/00				
B 0 1 J 13/00	C	6345-4G		
C 0 1 G 41/00	A			
G 0 2 B 1/10	Z	7132-2K		
// G 0 2 B 1/04		7132-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-179869

(22)出願日 平成4年(1992)7月7日

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 渡部 淑胤

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 啓太郎

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 松倉 徹知

千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学工業
株式会社袖ヶ浦工場内

(54)【発明の名称】 変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、 ZrO_2/SnO_2 として0.02~1.0の重量比と4~50ミリミクロンの粒子径を有する SnO_2-ZrO_2 複合体コロイド粒子を核として、その表面を、0.5~100の WO_3/SnO_2 重量比と2~7ミリミクロンの粒子径を有する WO_3-SnO_2 複合コロイド粒子で被覆した構造の粒子からなる変性された SnO_2-ZrO_2 複合体の安定なゾル及びその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の変性された SnO_2-ZrO_2 複合体水性ゾルの製造方法は、(a)4~50ミリミクロンの SnO_2 水性ゾルとオキシジルコニウム塩水溶液を ZrO_2/SnO_2 0.02~1.0の重量比に混合し、(b)その混合液を60~200℃で0.1~50時間加熱して SnO_2 と ZrO_2 の複合体のゾルを造り、(c)この(b)で得たゾルを WO_3-SnO_2 複合体のゾルと混合し、そして(d)得られた混合物から陰イオン交換体によりアニオンを除くことからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とがこれら酸化物の重量に基づいて ZrO_2/SnO_2 として 0.02~1.0 の比率に結合した構造と 4~50 ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核としてその表面が、0.5~100 の WO_3/SnO_2 重量比と 2~7 ミリミクロンの粒子径を有する酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5~60 ミリミクロンの変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を 2~50 重量%含む安定なゾル。

【請求項 2】 下記 (a) 工程、(b) 工程、(c) 工程及び (d) 工程：

(a) 4~50 ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子をその酸化物 SnO_2 として 0.5~50 重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 として 0.5~50 重量% 濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、これらに基づく ZrO_2/SnO_2 として 0.02~1.0 の重量比率に混合する工程、

(b) (a) 工程によって得られた混合液を 60~200 °C で 0.1~50 時間加熱することにより、4.5~60 ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、

(c) (b) 工程で得られ酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、それに含まれる ZrO_2 と SnO_2 の合計として 100 重量部と、2~7 ミリミクロンの粒子径と 0.5~100 の WO_3/SnO_2 重量比を有する酸化タングステン-酸化第二スズ複合体ゾルを、これに含まれる WO_3 と SnO_2 の合計として 2~100 重量部の比率に 0~100 °C で混合することにより、4.5~60 ミリミクロンの粒子径を有する変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、及び

(d) (c) 工程で得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在するアニオンを除去する工程、からなる請求項 1 に記載の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の安定なゾルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属酸化物コロイド粒子の表面を 2~7 ミリミクロンの酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆することによって形成された粒子径ほぼ 4.5~60 ミリミクロンの変性コロイド粒子のゾルの改良に関する。本発明のゾルは、プラスチックレンズの表面に施されるハードコート剤の成分として、その他種々の用途に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 既に種々の金属酸化物のゾルが知られている。近年多用されるようになってきたプラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

【0003】 例えば、特公昭 63-37142 号公報には、Al、Ti、Zr、Sn、Sb 等の金属酸化物の 1~300 ミリミクロン粒子を含有させたハードコート剤が記載されている。特公昭 50-40119 号公報には Si:Sn のモル比が 2~1000:1 であるケイ酸-スズ酸複合ゾルが提案されている。酸化タングステン単独の安定なゾルは未だ知られていないが、珪酸塩の添加によって得られる $WO_3:SiO_2:M_2O$ (但し、M はアルカリ金属原子又はアンモニウム基を表す。) モル比が 4~15:2~5:1 であるゾルが、特開昭 54-52686 号公報に提案されている。

【0004】 特開平 3-151038 号公報には、酸化タングステン-酸化スズ複合体のゾルが開示されている。このゾルは、2~100 の WO_3/SnO_2 重量比に酸化タングステンと酸化スズを含有し、そして M_2O (M は、アルカリ金属原子、アンモニウム基又はアミン分子を表す。) を WO_3 と SnO_2 の合計に対して 0.02~0.7 のモル比に含有する。特開平 3-217230 号公報には、4~50 ミリミクロンの粒子径を有する原子価 3、4 又は 5 の金属酸化物のコロイド粒子を核として、その表面が WO_3/SnO_2 重量比 0.5~100 であって粒子径 2~7 ミリミクロンの酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5~60 ミリミクロンの変性金属酸化物コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を 2~50 重量%含む安定なゾルが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 けれども、これら従来の金属酸化物ゾル、特にカチオン性の金属酸化物ゾルをハードコート剤の成分として用いると、得られたハードコート剤の安定性が充分でないのみならず、このハードコート剤の硬化皮膜の透明性、密着性、耐候性等も充分でない。

【0006】 Sb_2O_5 ゾルをハードコート剤成分として用いる場合には、 Sb_2O_5 の屈折率が 1.65~1.70 程度であるから、レンズのプラスチック基材の屈折率が 1.6 以上のときには、もはやこの Sb_2O_5 ゾルでは硬化被膜の屈折率が十分に向上しない。上記特開昭 54-52686 号公報に記載の酸化タングステンのゾルは、タングステン酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるタングステン酸の水溶液に珪酸塩を加えることにより得られ、強酸性においてのみ安定であり、また、これをハードコート剤の成分として用いても、塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。

【0007】 上記特公昭 50-40119 号公報に記載のケイ酸-スズ酸複合ゾルは、ケイ酸アルカリとスズ酸アルカリ

の混合水溶液を脱陽イオン処理することにより得られるが、上記同様、ハードコート剤の成分として用いても、やはり塗膜の屈折率を向上させる効果は小さい。上記特開平3-151038号公報に記載の酸化タングステン-酸化スズ複合体ゾルのコロイド粒子は、1.8~1.9の屈折率を有し、これを含有させたハードコート膜は耐擦傷性、透明性、密着性等に優れるが、耐水性が充分でない。

【0008】上記特開平3-217230号公報に記載の変性金属酸化物ゾルのコロイド粒子は、屈折率が1.7以上であり、このゾルをプラスチック用ハードコート剤の成分として用いると、要求されるハードコート膜の性能、例えば、耐擦傷性、透明性、密着性、耐水性、耐候性などの性能をほぼ満足する事ができる。しかし、この変性金属酸化物コロイド粒子の核粒子が酸化第二スズゾルの場合には、このゾルを用いて得られたハードコート膜は紫外線を浴びたときに黄変しやすい。

【0009】本発明は、核としてのコロイド粒子を酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆することにより得られるタイプのコロイド粒子のゾルであって、紫外線を浴びても着色を起こさず、しかも高い屈折率を有するコロイド粒子の安定なゾル及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明ゾルは、酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とがこれら酸化物の重量に基づいて ZrO_2/SnO_2 として0.02~1.0の比率に結合した構造と4~50ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核としてその表面が、0.5~100の WO_3/SnO_2 重量比と2~7ミリミクロンの粒子径を有する酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5~60ミリミクロンの変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子からなり、そしてこれら全金属酸化物を2~50重量%含む安定なゾルである。

【0011】この本発明のゾルの製造方法は、下記(a)工程、(b)工程、(c)工程及び(d)工程からなる。

(a) 4~50ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子をその酸化物 SnO_2 として0.5~50重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルと、 ZrO_2 として0.5~50重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、これらに基づく ZrO_2/SnO_2 として0.02~1.0の重量比率に混合する工程、(b) (a)工程によって得られた混合液を60~200℃で0.1~50時間加熱することにより、4.5~60ミリミクロンの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、(c) (b)工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、それに含まれる ZrO_2 と SnO_2 の合計として100重量部と、2~7ミリミクロンの粒子径と0.5~100の WO_3/SnO_2 重量比を有する酸化タングステン-酸

化第二スズ複合体ゾルを、これに含まれる WO_3 と SnO_2 の合計として2~100重量部の比率に0~100℃で混合することにより、4.5~60ミリミクロンの粒子径を有する変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、及び(d) (c)工程で得られた変成された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在するアニオンを除去する工程。

【0012】本発明のゾルの製造に用いられる酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル及びその製造方法は公知のものでよく、例えば、上記特開平3-217230号公報に記載されている。この酸化タングステン-酸化第二スズ複合体ゾルの好ましい濃度は1重量%以上であり、特に10~30重量%程度が好ましい。この好ましい酸化タングステン-酸化第二スズ複合体の水性ゾルは、通常1~9のpHを示し、無色の、透明又はほぼ透明な液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルは増粘したり、ゲル化を起こすようなことはない。

【0013】本発明ゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、上記(a)工程と(b)工程からなる方法によって得られる。(a)工程に用いられる酸化第二スズのコロイド粒子は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法等と呼ばれる方法により、約4~50ミリミクロン程度の粒子径を有するコロイド粒子のゾルの形態で容易につくることができる。

【0014】上記イオン交換法の例としては、スズ酸ナトリウムのようなスズ酸塩を水素型陽イオン交換樹脂で処理する方法、或いは塩化第二スズ、硝酸第二スズのような第二スズ塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。上記解膠法の例としては、第二スズ塩を塩基で中和するか、或いはスズ酸を塩酸で中和させることにより得られる水酸化第二スズゲルを洗浄した後、酸又は塩基で解膠する方法が挙げられる。上記加水分解法の例としては、スズアルコキシドを加水分解する方法、或いは塩基性塩化第二スズの如き塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。上記反応法の例としては、金属スズ粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

【0015】この酸化第二スズゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。好ましい酸化第二スズ水性ゾルとしては、そのpHが0.2~11程度のpHを示す安定なものがよい。安定な酸化第二スズ水性ゾルの例としては、アミン等の有機塩基で安定化されたアルカリ性のゾルが挙げられる。本発明の目的が達成される限り、酸化第二スズゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれ

ていてもよい。用いられる酸化第二スズゾルの濃度としては、酸化第二スズとして0.5~50重量%程度でよいが、この濃度は低い方がよく、好ましくは1~30重量%である。

【0016】(a)工程に用いられるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどのオキシ有機酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等が例示される。これらのオキシジルコニウム塩は固体又は水溶液として用いることができるが、 ZrO_2 として0.5~30重量%程度の水溶液として用いるのが好ましい。オキシ炭酸ジルコニウムの如き水に不溶の塩も、これと混合される酸化第二スズ水性ゾルが酸性ゾルの場合には使用することができる。

【0017】(a)工程における酸化第二スズ水性ゾルとオキシジルコニウム塩との混合は、0~100℃、好ましくは室温~60℃で、攪拌下に行うことができる。そしてこの混合は、酸化第二スズ水性ゾルにオキシジルコニウム塩を加えてもよく、或いはオキシジルコニウム塩水溶液に酸化第二スズゾルを加えてもよいが、後者の方が好ましい。この混合は充分行われる必要があり、好ましくは、上記攪拌を0.5~3時間程度行うことにより達成できる。上記酸化第二スズ水性ゾルとオキシジルコニウム塩とは ZrO_2/SnO_2 重量比として0.02~1.0に混合するのが好ましく、そして混合後の液が ZrO_2 と SnO_2 の合計濃度0.5~30重量%を有するように混合するのが好ましい。

【0018】(b)工程では、上記(a)工程で得られた混合液が、60~200℃で0.1~50時間加熱される。この(b)工程によって、本発明のゾルの製造に用いられる酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルが得られる。本発明の、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子によって変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合コロイド粒子のゾルは、この酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルと前記酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾルとから、更に、(c)工程と(d)工程を経て造られる。

【0019】(c)工程では、この酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルをその金属酸化物(ZrO_2 分と SnO_2 分の合計)として100重量部と、上記酸化タングステン-酸化第二スズ複合体ゾルをその金属酸化物(WO_3 分と SnO_2 分の合計)として2~100重量部とが、好ましくは強攪拌下に混合される。(c)工程の混合は、0~100℃、好ましくは、室温~60℃で行うのが好ましい。そしてこの混合は、5~60分程度で終了させることができる。また、この混合では、これによって得られるべき変性されたコロイド粒子のゾルが、 ZrO_2 分と SnO_2 分と WO_3 分と SnO_2 分とを合計2~40重量%を含有するように、上記酸化タングステン-酸化第二スズ複合体ゾルの濃度と量及び酸化スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルの濃度と

量が採用される。

【0020】(c)工程での混合によって生じた変性されたコロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ4.5~60ミリミクロンの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルは、ほぼ1~9のpHを有するが、(a)工程で用いられたオキシジルコニウム塩に由来する塩化物イオン、硝酸根、酢酸根などのアニオンを多く含有し、透明性も低い。

【0021】(d)工程では、(c)工程によって得られたゾルからその中のアニオンが除かれる。このアニオンの除去は、好ましい濃度、例えば、1~10重量%のゾルを陰イオン交換体と接触させることにより行うことができる。陰イオン交換体としては、水酸基型陰イオン交換樹脂、例えば、市販品のアンバーライト410の如き強塩基性の水酸基型陰イオン交換樹脂が好ましい。ゾルと陰イオン交換体との接触によるアニオンの除去としては、100℃以下、好ましくは室温~60℃位の温度に保たれたゾルを上記陰イオン交換樹脂のカラムに通す方法が好ましい。

【0022】(d)工程でのアニオンの除去により、3~11のpHと、良好な透明性と、充分な安定性とを有する本発明の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを得ることができる。(d)工程により得られたゾルの濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%の濃度まで、常法、例えば、蒸発法、限外濾過法等によりゾルを濃縮することができる。また、ゾルのpHを調整したい時には、この濃縮後に、アルカリ金属、アンモニウム等の水酸化物、アミン、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、ゾル中の全金属酸化物濃度が10~40重量%であるゾルは実用性に富む。

【0023】上記(d)工程、或いはその後に付加された工程によって得られた水性ゾルの水媒体を、親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことができる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

【0024】

【作用】酸化第二スズは、紫外線を浴びると、褐色あるいは青緑色を呈する酸化第一スズに還元されるが、酸化第二スズと酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子は、意外なことに、紫外線を浴びても着色を起こさない。この意外な効果は、酸化第二スズと酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子の構造によるものと考えられる。

【0025】酸化第二スズゾルとオキシジルコニウム塩水溶液の混合液を60~200℃で加熱すると、オキシジル

コニウム塩が加水分解し、そして数ミリミクロン以下の微小酸化ジルコニウムコロイド粒子が生成する。生成した酸化ジルコニウムの微小コロイド粒子は酸化第二スズゾルのコロイド粒子と結合し合うことによって、本発明のゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズと酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子が形成される。そしてこの結合は、酸素原子を介してSn原子とZr原子との結合、即ち、 $-Sn-O-Zr-O-Sn-$ で表される結合であるから、酸化第二スズと酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子が紫外線を浴びても、粒子の着色の原因となる酸化第二スズの酸化第一スズへの還元が著しく抑制されるために、粒子の着色が殆ど起こらないと考えられる。

【0026】けれども、酸化第二スズゾルとオキシジルコニウム塩水溶液の混合液を加熱する際の温度が200℃より高いと、100ミリミクロン以上の粒子径を有する凝集粒子が生成し易い。また、この加熱温度が60℃より低いと上記加水分解が十分に進行し難く、そして加熱の時間が0.1時間より短いときにもやはり好ましい酸化第二スズと酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子が生成し難い。この加熱を50時間以上続けることは不要であり、ゾルの生産効率を低下せしめる。

【0027】酸化第二スズゾルとオキシジルコニウム塩水溶液の混合液中のZrO₂分とSnO₂分の比率も重要である。このZrO₂/SnO₂の重量比が0.02未満では、酸化第二スズコロイド粒子と結合する酸化ジルコニウムの微小コロイド粒子の数の比率が小さく、生成した複合体コロイド粒子は紫外線を浴びたとき、着色を起こし易い。このZrO₂/SnO₂の重量比が0.02より大きいことが重要であるが、1.0以上に高めても上記改良の効果が向上しない。

【0028】本発明に用いられる酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルは、充分な安定性を有することが好ましい。この複合体コロイド粒子の径が4ミリミクロン未満のとき、複合体ゾルのpHが0.1より低いとき、或いは複合体ゾル中の酸化第二スズと酸化ジルコニウムの合計の濃度が50重量%以上のとき、それらゾルは不安定になり易い。

【0029】また、ゾルのpHが12以上では、複合体コロイド粒子中の酸化第二スズ成分が液中へ溶出し易くなるため好ましくない。酸化第二スズと酸化ジルコニウムの合計の濃度が0.5重量%未満である複合体ゾルは、特別望まれる場合を除き工業製品として実用的ではない。上記酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子は陽に帯電しており、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子は負に帯電している。従って、(c)工程では、この陽に帯電している酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の周りに負に帯電している酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子が電気的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子を核としてその表面上に化学結合によって酸化タングス

テン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子が結合する。そしてこの陽帯電の核粒子の表面を酸化タングステン-酸化第二スズ複合体が覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子が生成するものと考えられる。本発明による酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子によって表面が被覆された変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体のコロイド粒子がゾル中で負に帯電していることも、このような粒子の生成機構によるものと考えられる。

【0030】けれども、(c)工程での混合の際、混合成分のゾルに由来するW₂O₃分とSnO₂分の合計量が、他方の混合成分のゾルに由来するZrO₂分とSnO₂分の合計100重量部に対し2重量部より少ないと、変性されたゾルは安定性に乏しい。このことは、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の核表面の被覆が不充分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子の量は、核粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量が必要である。この表面被覆に用いられる量を越える量の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子のゾルと、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。従って、用いられる酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子のW₂O₃分とSnO₂分の合計量は、核粒子のZrO₂分とSnO₂分の合計100重量部に対し100重量部以下が好ましい。

【0031】本発明による変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルは、1~9のpHを有することが好ましい。このゾルのpHが1より低いとそのようなゾルは不安定となり易い。また、このゾルのpHが9を越えると、核粒子を覆っている酸化タングステン-酸化第二スズ複合体が液中に溶解し易い。更に変性されたゾル中の全金属酸化物濃度が50重量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10~40重量%程度である。

【0032】酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子は、高温では加水分解を受け易いから、(c)工程での混合、(d)工程での陰イオン交換処理、(d)工程後の濃縮、pH調整、溶媒置換等の際には、液温は100℃以下、好ましくは60℃以下に保たれる。

【0033】

【実施例】

実施例1

この例では、本発明のゾルの製造に用いられる酸化第二

スズゾルが調製された。金属スズ粉末と塩酸水溶液と過酸化水素水溶液との反応により得られた比重1.420、pH 0.40、攪拌直後の粘度 32cp、SnO₂含量 33.0 重量%、HCl 含量2.56重量%、電子顕微鏡により観測された紡錘状コロイド粒子径10ミリミクロン以下、BET法による粒子の比表面積 120m²/g、この比表面積からの換算粒子径7.2 ミリミクロン、米国コールター社製N4 装置による動的光散乱法粒子径 107ミリミクロン、淡黄色透明という性状の酸化第二スズ水性ゾル 200 g を水1800 g に分散させて、希釈ゾルを得た。

【0034】次いで、この希釈ゾル全量にイソプロピルアミン 0.8 g を加えた後、得られた液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル2240 g を得た。このアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾルは安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重1.029、pH 9.80、粘度 1.4cp、SnO₂含量2.95重量%、イソプロピルアミン含量0.036 重量%であった。

【0035】実施例2

この例では、本発明のゾルの製造に用いられる酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾルが調製された。タングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄ · 2H₂O) 240g を水3200g に溶かすことにより、WO₃ 濃度4.88重量% のタングステン酸ナトリウムの水溶液3440g を得た。

【0036】次いで、この水溶液を水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、タングステン酸の水溶液4450g (比重 1.033、pH 1.53) を得た。別途調製されたSnO₂濃度15.0重量%のスズ酸ナトリウム (Na₂SnO₃) 水溶液366gを、上記タングステン酸水溶液3440g と混合することにより、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (I) 3806gを得た。このゾル (I) は、比重1.042、pH 7.02 を有していた。

【0037】次いで、このゾル (I) を水素型陽イオン交換樹脂のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (I) 5860gを得た。このゾルは、比重 1.032、pH 1.82、WO₃ 含有量2.87重量%、SnO₂含有量 0.94 重量%、WO₃/SnO₂重量比 3.07 を有していた。この酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (I) 5860gに、上記スズ酸ナトリウム水溶液413gを混合することにより、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (II) 6273g を得た。このゾルは、比重 1.044、pH 7.26 を有していた。

【0038】次いでこのゾル (II) を水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (II) 7566g を得た。このゾルは、比重 1.032、pH 2.07、WO₃ 含有量 2.22重量%、SnO₂含有量 1.55 重量%、WO₃/SnO₂重量比 1.44 を有していた。この酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (II) 7566g に、上記スズ酸ナトリウム水溶液 455g を混合することにより、酸化タ

ングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (III) 8001gを得た。このゾル (III) は、比重 1.040、pH 7.56 を有していた。

【0039】次いでこのゾルに水 22000g を加えることにより、希釈ゾルを得た。この希釈ゾルを、水素型陽イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (III) を得た。このゾルは、比重 1.013、pH 2.61、粘度 1.5cp、WO₃ 0.77 重量%、SnO₂ 0.85 重量%、WO₃/SnO₂重量比 0.92を有していた。

【0040】実施例3

(a) 工程

試薬のオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl₂ · 8H₂O) を水に溶解することにより、ZrO₂濃度 1.0重量% のオキシ塩化ジルコニウム水溶液を調製した。実施例1で調製されたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 3410g (SnO₂として 100.6g) に、攪拌下、上記オキシ塩化ジルコニウム水溶液300gを室温で添加し、1時間攪拌を続行することにより、ZrO₂/SnO₂ 重量比0.03、pH 3.23 を有する混合液を得た。

【0041】(b) 工程

(a) 工程で得た混合液を、攪拌下、85°Cで3時間加熱することにより、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 3710gを得た。このゾルは、SnO₂2.71重量%、ZrO₂ 0.081重量%、pH 2.82 を有していた。

(c) 工程

実施例2で調製した酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (III) 1920g (WO₃ とSnO₂の合計 31.1g) に、攪拌下、室温で上記(b) 工程で得た酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 3710gを15分で添加し、更に30分間攪拌を続行することにより、白濁した水性ゾルを得た。

【0042】この白濁した水性ゾルは、全金属酸化物を 2.39 重量% 含有し、pH 2.75であった。

(d) 工程

(c) 工程で得た白濁した水性ゾル5630g を、水酸基型陰イオン交換樹脂アンバーライト410 を充填したカラムに室温で通すことにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル6450g を得た。このゾルは、全金属酸化物含有量 2.08 重量%、pH 8.42 を有し、コロイド色は呈しているが、透明性は良好であった。

【0043】(e) 工程

(d) 工程で得た変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、分画分子量5万の限外濾過膜を装備した濃縮装置で室温で濃縮することにより、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル820gを得た。このゾルは、比重 1.17、pH 8.20、粘度 3.0cp、全金属酸化物含有量16.3重量%を有するで安定なゾルであった。

【0044】(f) 工程

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル820gに、攪拌下、室温で酒石酸 2.7g、ジイソブチルアミン 3.7g 及び消泡剤 (サンノプロ社製SNディフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌することにより、pH 7.02 の調整ゾルを得た。

【0045】この調整ゾルをロータリーエバポレーター中に投入し、これに減圧下、液温30℃以下でメタノール10リットルを少しずつ加えながら、ゾルから水を留去することにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル440gを得た。上記(f) 工程で得られたゾルは、比重 1.088、粘度 4.3cp、全金属酸化物 30.4 重量%、水分 1.2重量%、水と等重量に混合したときのpH 7.94、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15ミリマイクロンであった。そしてコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3カ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘等の異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は 1.78 であった。

【0046】実施例4

(a) 工程

試薬のオキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) を水に溶解することにより、 ZrO_2 濃度 2.0重量% のオキシ塩化ジルコニウム水溶液を調整した。このオキシ塩化ジルコニウム水溶液 2155gに、攪拌下、室温で、実施例2で調製したアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 9735g (SnO_2 として287g) を添加し、2時間攪拌を続行することにより、 ZrO_2/SnO_2 重量比 0.15、pH 1.50 を有する混合液を得た。この混合液は、コロイド色を呈しているが、透明性は良好であった。

【0047】(b) 工程

(a) 工程で得た混合液を、攪拌下、90℃で5時間加熱することにより、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 11890g を得た。このゾルは、 SnO_2 2.41 重量%、 ZrO_2 0.36 重量%、pH 1.45 を有し、コロイド色は呈しているが、透明性は良好であった。

【0048】(c) 工程

実施例2で調製した酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (III) 6110gに、攪拌下、室温で上記(b) 工程で得た酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 11890g を20分で添加し、更に30分間攪拌を続行することにより、pH 1.45、全金属酸化物含有量 2.38 重量%の白濁した水性ゾルを得た。

【0049】(d) 工程

(c) 工程で得た白濁した水性ゾル18000gを、水酸基型陰イオン交換樹脂アンバーライト410 を充填したカラムに室温で通すことにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル21000gを得た。このゾルは、全金属酸化物含有量 2.04 重量%、pH 9.00 を有し、コロイド色は呈しているが、透明性は良好であった。

【0050】(e) 工程

(d) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、実施例3と同様にして濃縮することにより、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 1810gを得た。このゾルは、比重 1.260、pH 8.18、粘度 24.0cp、全金属酸化物含有量 23.6 重量%を有し、安定なゾルであった。

【0051】(f) 工程

上記(e) 工程で得た高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 465g に、攪拌下、室温で酒石酸 2.2g、ジイソブチルアミン 3.3g及び消泡剤 (サンノプロ社製SNディフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌することにより、pH 8.22 の調整ゾルを得た。

【0052】この調整ゾルをロータリーエバポレーターに投入し、これに減圧下、液温30℃以下でメタノール9リットルを少しずつ加えながら、ゾルから水を留去することにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 348gを得た。上記(f) 工程で得たゾルは、比重 1.103、粘度 3.2cp、全金属酸化物含有量31.5重量%、水分含有量 0.62 重量%、水と等重量に混合したときのpH 7.90、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15ミリマイクロンであった。このゾルは、コロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は 1.79 であった。

【0053】実施例5

(a) 工程

実施例3の(a) 工程と同様にしてオキシ塩化ジルコニウム水溶液を調整した。このオキシ塩化ジルコニウム水溶液 2660gに、攪拌下、室温で、実施例1で調製したアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 9015gを添加し、2時間攪拌を続行することにより、 ZrO_2/SnO_2 重量比 0.10、pH 2.14 を有する混合液を得た。この混合液は、コロイド色を呈しているが、透明性は良好であった。

【0054】(b) 工程

(a) 工程で調製した混合液を、攪拌下、85℃で5時間加熱することにより、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 11675g を得た。このゾルは、 SnO_2 2.28 重量%、 ZrO_2 0.23 重量%、pH 1.80 を有し、コロイド色を呈していたが、透明性は良好であった。

【0055】(c) 工程

実施例2で調製した酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル (III) 3247gに、攪拌下、室温で、(b) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 6990gを20分間で添加し、更に30分間攪拌を続行することにより、白濁した水性ゾルを得た。この白濁した水性ゾルは、pH 1.85、全金属酸化物 2.23 重量%を有していた。

【0056】(d) 工程

(c) 工程で得た白濁した水性ゾル10237gを、水酸基型陰イオン交換樹脂アンバーライト410を充填したカラムに室温で通すことにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル11800gを得た。このゾルは、全金属酸化物1.93重量%、pH 8.76を有し、コロイド色は呈していたが、透明性は良好であった。

【0057】(e) 工程

(d) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、実施例3と同様にして室温で濃縮することにより、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 890gを得た。このゾルは、比重1.280、pH 8.51、粘度 28cp、全金属酸化物含有量25.6重量%を有していた。

【0058】(f) 工程

上記 (e) 工程で得た高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 890g に、攪拌下、室温で酒石酸 4.5g、ジイソブチルアミン 6.7g及び消泡剤 (サンノプロ社製SNディフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌することにより、pH 8.45の調整ゾルを得た。

【0059】この調整ゾルをロータリーエバポレーターに投入し、これに減圧下、液温30℃以下でメタノール13リットルを少しずつ加えながら、ゾルから水を留去することにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル743gを得た。上記 (f) 工程で得られたゾルは、比重 1.099、粘度 2.5cp、全金属酸化物含有量 30.7 重量%、水分含有量 0.56 重量%、水と等重量に混合したときのpH 8.16、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15ミリミクロンであった。このゾルは、コロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は 1.79であった。

【0060】比較例1

この例では、 ZrO_2/SnO_2 重量比が 0.02 より小さい酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルが造られ、このゾルを用いて変性したゾルも造られた。

(a) 工程

オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、実施例3と同様にして造られた。

【0061】実施例1で調製したアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 3430gに、攪拌下、上記オキシ塩化ジルコニウム水溶液 120g を室温で添加し、1時間攪拌を続行することにより、 ZrO_2/SnO_2 重量比 0.012、pH 7.20を有する混合液を得た。

(b) 工程

(a) 工程で調製した混合液を、攪拌下、85℃で3時間加熱することにより、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを 3550gを得た。このゾルは、 SnO_2 2.85重量%、 ZrO_2 0.034重量%、pH 7.07であった。

【0062】(c) 工程

実施例2で調製した酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ複合体水性ゾル(III) 1850gに、攪拌下、室温で、

(b) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 3550gを20分間で添加し、30分間攪拌を続行することにより、白濁した水性ゾルを得た。この白濁した水性ゾルは、pH 6.12、全金属酸化物 2.45 重量%を有していた。

【0063】(d) 工程

(c) 工程で得た白濁した水性ゾル5400gを、水酸基型陰イオン交換樹脂アンバーライト410を充填したカラムに室温で通すことにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 6130gを得た。このゾルは、全金属酸化物含有量 2.16 重量%、pH 7.42を有し、コロイド色は呈していたが、透明性は良好であった。

【0064】(e) 工程

(d) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、実施例3と同様にして室温で濃縮することにより、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 433gを得た。このゾルは、比重1.354、pH 6.54、粘度 12cp、全金属酸化物含有量 30.6 重量%を有していた。

【0065】(f) 工程

(e) 工程で得られた高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 433g に、攪拌下、室温で、酒石酸 1.3g、ジイソブチルアミン 2.0g及び消泡剤 (サンノプロ社製SNディフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌することにより、pH 6.35の調整ゾルを得た。

【0066】この調整ゾルをロータリーエバポレーターに投入し、これに減圧下、液温30℃以下でメタノール8リットルを少しずつ加えながら、ゾルから水を留去することにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 435gを得た。上記 (f) 工程で得られたゾルは、比重 1.106、水と等重量に混合したときのpH7.60、粘度 2.0cp、全金属酸化物含有量 30.4 重量%、水分含有量 1.7重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15ミリミクロンであった。このゾルは、コロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は 1.77であった。

【0067】比較例2

実施例1で調製したアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 4070gに、クエン酸 9.6g、ジイソブチルアミン 12.8g及び消泡剤 (サンノプロ社製SNディフォーマー483) 1滴を攪拌下に加え、30分間攪拌することにより、pH 7.80、 SnO_2 含有量 2.93 重量%を有するゾルを得た。このゾルは、コロイド色を呈していたが、透明性は良好であった。

【0068】このゾルをロータリーエバポレーターにて減圧下30℃以下で濃縮することにより、高濃度酸化第二スズ水性ゾル 600g を得た。このゾルは、比重 1.215、pH7.52、粘度 6.0cp、SnO₂含有量 20.0 重量%であった。この高濃度酸化第二スズ水性ゾルをロータリーエバポレーターに投入し、これに減圧下、液温30℃以下でメタノール10リットルを少しずつ加えながら、ゾルから水を留去することにより、酸化第二スズメタノールゾル 393g を得た。このゾルは、比重 1.122、水と等重量に混合したときのpH 7.26、粘度 5.0cp、SnO₂含有量 30.5 重量%、水分含有量 2.6重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は約10ミリミクロンであった。このゾルは、コロイド色を呈し、透明性は高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。このゾルの乾燥物の屈折率は1.76であった。

【0069】実施例6

実施例3～5で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル3種と、比較例1及び2の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル2種の合計5種のゾルを、それぞれセント紙上にアプリケーターを用いて一定の厚さにコーティングし、これを室温で乾燥し、被膜を形成せしめた。

【0070】次いで、これら被膜に、UV照射装置OHDR-320CM（オーク社製）を用いて、30間紫外線を照射し、耐光性を試験した。紫外線照射前後の被膜の色の変化を目視で観察し、耐光性を判定した。変化の大きいものは×印で、変化の小さいものは○印で示す。結果を下表に示す。

ゾル	耐光性
実施例 1	○
同 2	○
同 3	○
比較例 1	△
同 2	×

上記テスト結果は、比較例2の酸化第二スズゾルからの被膜は、紫外線を浴びたときに変色し易いことを示している。核粒子をつくる際に酸化ジルコニウム量が足りな

かった比較例1のゾルからの被膜も、十分な耐光性を有しない。実施例1～3の本発明のゾルを用いて得られた被膜は良好な耐光性を示している。

【0071】

【発明の効果】本発明の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体ゾルは、無色透明であって、その乾燥塗膜は約1.7～2.0の屈折率を示し、また、結合強度、硬度のいずれも高く、耐水性及び付着性も大である。更に耐光性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。

【0072】本発明のゾルは、ほぼ1～9のpHにおいて安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性を有している。本発明のゾルは、そのコロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルなどとの混和性が良好であり、例えば、シリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム等の水溶液、エチルシリケートの加水分解液、シランカップリング剤の加水分解液などの如き分散体と安定に混合し得る。

【0073】このような性質を有する本発明のゾルは、プラスチックレンズ上にハードコート膜を形成させるための屈折率、染色性、耐薬品性、耐水性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等の向上成分として特に有効である。このゾルを有機質の繊維、繊維製品、紙などの表面に適用することによって、これら材料の難燃性、表面滑り防止性、帯電防止性、染色性等を向上させることができる。また、このゾルは、セラミックファイバー、ガラスファイバー、セラミックス等の結合剤として用いることができる。更に、各種塗料、各種接着剤等に混入して用いることによって、それらの硬化塗膜の耐水性、耐薬品性、耐光性、耐候性、耐摩耗性、難燃性等を向上させることができる。その他、このゾルは、一般に、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、プラスチック材料などの表面処理剤としても用いることができる。更に触媒成分としても有用である。